

⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑩ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3133357 A1

⑤ Int. Cl. 3:

C10G 11/18

DE 3133357 A1

② Aktenzeichen:

P 31 33 357.5

② Anmeldetag:

22. 8. 81

③ Offenlegungstag:

10. 3. 83

⑦ Anmelder:

Texaco Development Corp., 10650 White Plains, N.Y., US

⑧ Vertreter:

Müller, H., Dipl.-Ing., 8000 München; Schupfner, G.,
Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., 2110 Buchholz; Gauger, H.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑦ Erfinder:

Pratt, Roy Earl, 77651 Port Neches, Tex., US; Menzies,
William Rogers, 78559 Austin, Tex., US; Castagnos jun.,
Leonce Francis, 77627 Nederland, Tex., US

⑩ »Verfahren zum kontinuierlichen katalytischen Wirbelschichtkracken von Erdöl einsatzmateriealk

Die Temperatur der dichten Phase der Katalysatorwirbelschicht in der Regenerationszone einer FCC-Anlage wird durch Einstellung des Niveaus der Katalysatorwirbelschicht oberhalb des Steigrohrauslasses im Reaktionsbehälter gesteuert. Hierdurch wird die Koksalagerung auf dem Katalysator im Reaktor und damit die in der Regenerationszone bei Verbrennung dieses Kokses freigesetzte Wärmemenge beeinflußt. Weiterhin wird die Menge sauerstoffhaltigen Regenerationsgases, die der Regenerationszone zugeführt wird, so eingestellt, daß ausreichend Sauerstoff vorhanden ist, um eine im wesentlichen vollständige Verbrennung des Kokses zu Kohlendioxid zu erzielen. Der Sauerstoffgehalt des Abgases wird so auf einem erwünschten Pegel innerhalb eines Bereiches von etwa 1–10 Mol.% gehalten und dadurch ein Abgas mit einem Kohlenmonoxidgehalt von 0–500 ppm erzeugt. Die Verweilzeit des Katalysators in der dichten Phase der Katalysatorwirbelschicht der Regenerationszone wird so eingestellt, daß ein regenerierter Katalysator mit einem sehr niedrigen Gehalt an K hlenst frückständen erhalten wird.

(31 33 357)

DE 3133357 A1

22.08.81

3133357

Müller, Schupfner & Gauger
Patentanwälte

Texaco Development Corp.
T-038 81 DE S/KB
D 74,388-C-2F (RK)

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum kontinuierlichen katalytischen Wirbel-schichtkracken von Erdöleinsatzmaterial, bei dem ein Kohlenwasserstoff-Einsatzstrom mit einem zeolithischen Molekularsiebkatalysator kontaktiert wird in einer Reaktionszone, die eine im wesentlichen vertikale Steig-rohrtransport-Reaktionszone ist und sich an ihrem Oberende in den oberen Abschnitt einer Reaktions-Trennzone öffnet, in der Umsetzungsprodukte von Koksablagerungen aufweisendem, teilverbrauchtem Katalysator getrennt werden, der teilverbrauchte Katalysator aus der Reaktions-Trenn-zone abgezogen und mit einem Abstreifmedium kontaktiert wird, das absorbierte und mitgeführte Kohlenwasserstoffe von dem teilverbrauchten Katalysator abstreift, abgestreifter Katalysator einer Regenerationszone zugeführt wird, in der eine Dichtphasen-Wirbelschicht des Katalysators bei erhöhter Temperatur mit einem sauerstoffhaltigen Gas kontaktiert wird, das den Koks verbrennt und den Katalysator regeneriert, und regenerierter Katalysator in den unteren Abschnitt der Steigrohrtransport-Reaktionszone in Kontakt mit frischem Kohlenwasserstoffeinsatz eingeleitet wird,
dadurch gekennzeichnet,
daß in der Reaktions-Trennzone eine Dichtphasen-Katalysatorwirbelschicht über dem Niveau des Steigrohrauslasses gebildet und erhalten wird,

...

22.08.81

3133357

daß in der Steigrohrtransport-Reaktionszone ein im wesentlichen gleichbleibender Umsetzungsgrad des Erdöl einsatzmaterials unterhalten wird,

daß Katalysator aus der Reaktions-Trennzone mit ausreichender Geschwindigkeit abgezogen wird, um das Niveau der Dichtphasen-Katalysatorwirbelschicht oberhalb des Austritts der Steigrohrtransport-Reaktionszone beizubehalten,

daß der Regenerationszone sauerstoffhaltiges Regenerationsgas in ausreichender Menge zugeführt wird, um im wesentlichen den gesamten, auf dem Katalysator abgelagerten Koks zu verbrennen unter Bildung eines Abgases, das Kohlendioxid und Sauerstoff enthält und im wesentlichen frei von Kohlenmonoxid ist,

daß die Temperatur der Katalysatorwirbelschicht in der Regenerationszone erfaßt wird,

daß das Niveau der in der Reaktor-Trennzone unterhaltenen Katalysatorwirbelschicht bei Temperaturabnahme in der Regenerationszone erhöht wird, wodurch die Koksablagerung auf dem Katalysator gesteigert wird, und

daß das Niveau der Katalysatorwirbelschicht in der Reaktor-Trennzone bei steigender Temperatur in der Regenerationszone herabgesetzt wird, wodurch die Koksablagerung auf dem Katalysator verringert wird,

22.08.81

3133357

- 3 -

so daß die Temperatur der Wirbelschicht in der Regenerationszone auf einem Wert gehalten wird, der ausreichend hoch ist, um eine im wesentlichen vollständige Verbrennung von Koks und Kohlenmonoxid in der Regenerationszone zu erzielen, und unter dem Wert liegt, bei dem eine erhebliche Katalysator-Deaktivierung erfolgt, und aus der Regenerationszone im wesentlichen koksfreier Katalysator und im wesentlichen kohlenmonoxidfreies Abgas abgegeben werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Wirbelschichtniveau in der Regenerationszone
im wesentlichen gleichbleibend gehalten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Temperatur im Bereich von ca. 690 bis ca.
788 °C liegt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Sauerstoffkonzentration im Regenerations-Abgas
im Bereich von ca. 1-10 Vol.-% liegt.

...

22.08.81

3133357

- 4 -

5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Sauerstoffkonzentration im Bereich von
1-3 Vol.-% liegt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß aus dem Oberende der vertikalen Steigrohrtransport-
Reaktionszone austretender Katalysator und Umsetzungsprodukte
nach unten in die Reaktions-Trennzone gerichtet werden.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß der regenerierte Katalysator einen Kohlenstoffgehalt
von ca. 0,15 Gew.-% oder weniger aufweist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Abgas einen Kohlenmonoxidgehalt von ca. 500 ppm
oder weniger, insbesondere von ca. 10 ppm oder weniger, auf-
weist.

S

5

22.08.81

3133357

Müller, Schupfner & Gaug r
Patentanwälte

Karlstraße 5
2110 Buchholz/Nordheide

21. August 1981

T-038 81 DE S/KB
D 74,388-C-2F (RK)

TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION
2000 WESTCHESTER AVENUE
WHITE PLAINS, N. Y. 10650

U. S. A.

Verfahren zum kontinuierlichen katalytischen Wirbel-
schichtkracken von Erdöleinsatzmaterial

3133357

Müller, Schupfner & Gäng r
Patentanwälte

Texaco Development Corp.
T-038 81 DE S/KB
D 74,388-C-2F (RK)

Verfahren zum kontinuierlichen katalytischen Wirbel-
schichtkracken von Erdöleinsatzmaterial

Die Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes Verfahren zur Steuerung der Temperatur in der Regenerationszone bei einem FCC-Prozeß, und zwar bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Steuerung der Temperatur in der Dichtphasen-Katalysatorwirbelschicht des Regenerators einer FCC-Anlage mit einer einzigen dichten Katalysatorwirbelschichtphase, wobei koksverunreinigter, fluidisierbarer Krackkatalysator mit einem sauerstoffhaltigen Regenerationsgas kontaktiert wird, um einen regenerierten Katalysator mit niedrigem Kohlenstoffgehalt zu erhalten.

Das katalytische Wirbelschichtkracken von Kohlenwasserstoffen ist bekannt und kann unter Anwendung einer Vielzahl kontinuierlicher zyklischer Prozesse mit Wirbelschichtverfahren verwirklicht werden. In derartigen FCC-Prozessen werden Kohlenwasserstoffe unter solchen Bedingungen umgesetzt, daß erhebliche Anteile eines Kohlenwasserstoffeinsatzes in erwünschte Produkte wie Ottokraftstoff, Flüssiggas, Alkylierungs-Einsatzmaterialien und Mitteldestillat-Mischgrundkomponenten überführt werden unter gleichzeitiger Nebenprodukt-Bildung unerwünschter Produkte wie Gas und Koks.

...

7
22.08.81

3133357

Beim Auftreten starker Koksablagerungen resultiert eine Verminderung der Katalysatoraktivität und insbesondere der Katalysator-Selektivität, wodurch die Kohlenwasserstoffumsetzung verhindert, die Produktion von Ottokraftstoff verringert und gleichzeitig die Erzeugung weniger erwünschter Produkte gesteigert wird. Um eine solche Inaktivierung des Katalysators aufgrund von Koksablagerungen zu vermeiden, wird der Katalysator normalerweise aus der Reaktionszone abgezogen und einer Abstreifzone zugeführt, in der mitgeführte und absorbierte Kohlenwasserstoffe von dem Katalysator zuerst durch ein Abstreifmedium wie Wasserdampf entfernt werden. Der Wasserdampf und die Kohlenwasserstoffe werden abgetrennt, und der gestrippte Katalysator wird einer Regenerationszone zugeführt, in der er mit einem sauerstoffhaltigen Gas kontaktiert wird, um eine Verbrennung wenigstens eines Teils des Kokses und damit eine Regenerierung des Katalysators zu bewirken. Anschließend wird der regenerierte Katalysator wieder in die Reaktionszone eingeleitet und dort mit weiteren Kohlenwasserstoffen kontaktiert.

Üblicherweise ist in Regenerationsprozessen eine Regenerationszone vorgesehen, in der der koksverunreinigte Katalysator mit einem ausreichenden Sauerstoffgehalt aufweisendem Regenerationsgas bei erhöhter Temperatur kontaktiert wird, so daß die Koksablagerungen auf dem Katalysator verbrannt werden. Bei den am häufigsten angewandten Regenerations-

...

22.08.81
- 3 -

3133357

prozessen erfolgt die Kontaktierung in einer dichten Katalysatorwirbelschichtphase in einem unteren Abschnitt der Regenerationszone, wobei diese Phase dadurch gebildet ist, daß das sauerstoffhaltige Regenerationsgas aufwärts durch die Regenerationszone geschickt wird. Der Raum über der dichten Katalysatorwirbelschichtphase enthält teilweise verbrauchte Regenerationsgase und Katalysator, die von dem aufwärts strömenden Regenerationsgas mitgerissen werden. Dieser Abschnitt der Regenerationszone wird normalerweise als verdünnte Katalysatorphase bezeichnet. Der in die verdünnte Katalysatorphase mitgeführte Katalysator wird durch Gas/Feststoff-Zyklonabscheider, die in den oberen Abschnitten der Regenerationszone angeordnet sind, rückgewonnen und zur dichten Katalysatorwirbelschichtphase rückgeführt. Abgas, das Kohlenmonoxid enthält, weitere aus der Verbrennung der Koksablagerungen resultierende Nebenproduktgase, Inertgase wie Stickstoff sowie nichtumgesetzter Sauerstoff werden aus dem oberen Abschnitt der Regenerationszone rückgewonnen, und aus einem unteren Abschnitt der Regenerationszone wird ein Katalysator mit verringertem Kohlenstoffgehalt rückgewonnen.

Bei der Regeneration von Krackkatalysatoren, insbesondere von hochaktiven Molekularsieb-Krackkatalysatoren, ist es erwünscht, einen sehr erheblichen Anteil an Koks, der auf dem Katalysator abgelagert ist, zu verbrennen derart, daß der Restkohlenstoffgehalt des regenerierten Katalysators sehr

22.06.81

3133357

- 4 -

niedrig ist. Ein Gehalt an Kohlenstoff auf regeneriertem Katalysator von ca. 0,15 Gew.-% oder weniger ist erwünscht. Krackkatalysatoren mit derart verringertem Kohlenstoffgehalt ermöglichen höhere Umsetzungsgrade innerhalb der Reaktionszone der FCC-Anlage und eine verbesserte Selektivität zur Bildung von Benzin und anderen erwünschten Kohlenwasserstoffprodukten.

Ferner ist es bei der Regeneration von Krackkatalysatoren erwünscht, die Regenerationszone unter Bedingungen zu betreiben, daß das die Regenerationszone verlassende Abgas eine Kohlenmonoxidkonzentration von ca. 500 ppm oder weniger aufweist, so daß das Abgas ohne weitere Aufbereitung in die Atmosphäre abgeführt werden kann.

Um einen Kohlenstoffgehalt auf regeneriertem Katalysator von ca. 0,15 Gew.-% oder weniger und ein Regenerations-Abgas mit einem geringen Kohlenmonoxidgehalt zu erzielen, ist es erforderlich, die dichte Katalysatorwirbelschichtphase der Regenerationszone bei einer Temperatur von ca. 690-788 °C zu betreiben und sauerstoffhaltiges Regenerationsgas in einer Menge zuzuführen, die zur Verbrennung des Kokses zu Kohlendioxid und zur Erzielung eines Sauerstoffgehalts von ca. 1-10 Mol-% im Abgas ausreicht, so daß die Kohlenmonoxidkonzentration des Abgases auf die vorher angegebenen Werte verringert wird.

...

22.08.81

3133357

- 5 -
10

Wenn ein Regenerator innerhalb des angegebenen Bereichs von Betriebsbedingungen betrieben wird, ist es wichtig, die Temperatur der dichten Katalysatorwirbelschichtphase im Regenerator zu regulieren, um die erwünschten Betriebsbedingungen in der Reaktionszone zu unterhalten und ein unkontrolliertes Nachbrennen in der verdünnten Katalysatorphase der Regenerationszone zu verhindern.

Unter Nachbrennen wird die weitere Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid in der verdünnten Katalysatorphase verstanden. Wenn in der verdünnten Katalysatorphase ein Nachbrennen erfolgt, ist es normalerweise von einer erheblichen Temperaturerhöhung aufgrund der großen freigesetzten Wärmemengen begleitet. Unter solchen Umständen kann die Temperatur der verdünnten Phase ca. 815 °C übersteigen, in schwerwiegenden Fällen kann sie bis auf ca. 980 °C oder mehr ansteigen. Derart hohe Temperaturen in der verdünnten Katalysatorphase sind für den in dieser Phase mitgeführten Katalysator schädlich und resultieren in einem dauernden Verlust an katalytischer Aktivität, so daß wiederum eine unverhältnismäßig große Katalysatormenge frisch in den Prozeß eingeführt werden muß, um einen erwünschten Grad katalytischer Aktivität in der Kohlenwasserstoff-Reaktionszone zu unterhalten. Derart hohe Temperaturen sind ferner unerwünscht, weil die mechanischen Komponenten der Regenerationszone, insbesondere die Zyklonabscheider, die mitgerissenen Katalysator aus dem Abgas abscheiden, beschädigt werden können.

22.06.81.

3133357

- K -
M

Es ist bekannt, daß üblicherweise eingesetzte Krackkatalysatoren wie amorphes Siliciumdioxid-Aluminumoxid, zeolithische Siliciumdioxid-Aluminumoxid-Molekularsiebe, Siliciumdioxid-Aluminumoxid, zeolithische Molekularsiebe, die mit zweiwertigen Metallionen ionenausgetauscht sind, Seltenerdmetallionen usw. sowie Gemische dieser Materialien schädlich beeinflußt werden, wenn sie übermäßig hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Bei Temperaturen von ca. 815 °C und höher ändert sich die physikalische Struktur solcher Krackkatalysatoren, was normalerweise als Verringerung des Oberflächenbereichs mit daraus resultierender erheblicher Verringerung der katalytischen Aktivität beobachtbar ist. Infolgedessen ist es erwünscht, die Temperaturen in der Regenerationszone auf Werten zu halten, bei denen keine nennenswerte strukturelle Beschädigung des Katalysators erfolgt.

Bekannte Verfahren zur Steuerung der Temperatur der dichten Katalysatorwirbelschichtphase der Regenerationszone sind z. B. : Einstellen der Vorwärmung des sauerstoffhaltigen Regenerationsgases für die Regenerationszone; Wärmeentnahme aus der dichten Katalysatorwirbelschichtphase durch direkten oder indirekten Wärmeaustausch mit einem geeigneten Wärmeaustauschmedium; Einstellen des Durchsatzes des sauerstoffhaltigen Regenerationsgases zur Regelung der Koksverbrennung innerhalb der dichten Katalysatorwirbelschichtphase; und Einstellen des Umsetzungsgrades innerhalb der Reaktionszone

...

22.08.81

3133357

18 A-

der FCC-Anlage zur Bestimmung der Koksablagerung auf dem zu regenerierenden verbrauchten Katalysator. Alle diese Verfahren sind insofern unbefriedigend, als keines eine Möglichkeit zur Einstellung der Temperatur innerhalb der dichten Katalysatorwirbelschichtphase der Regenerationszone ohne zusätzliche Einrichtungen für die Wärmeübertragung oder Abgasaufbereitungs- vorrichtungen für die Einstellung des Kohlenmonoxid- gehaltes unter gleichzeitiger Aufrechterhaltung des Umsetzungsgrades innerhalb der Reaktionszone auf dem erwünschten Wert vorsieht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines verbesserten Verfahrens zur Steuerung der Temperatur der dichten Katalysatorwirbelschichtphase der Regenerationszone eines FCC-Prozesses, mit dem ein regenerierter Katalysator mit einem geringen Rest- kohlenstoffgehalt von ca. 0,15 Gew.-% oder weniger erhalten wird und mit dem der Kohlenmonoxidgehalt des Abgases aus dem Regenerationsprozeß auf einem Wert von ca. 500 ppm oder weniger, bevorzugt von ca. 10 ppm oder weniger, gehalten werden kann, wobei die Temperatur gesteuert wird, ohne daß hierzu zusätzliche Einrichtungen für die Wärmeübertragung oder Abgasaufbereitung erforderlich sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum kontinuierlichen: katalytischen Wirbelschichtkracken von Erdölein- satzmateriel nach Patentanspruch 1

....

22.08.81.

3133357

- 8 -
13

umfaßt die folgenden Schritte: Einstellen des Niveaus der Katalysatorwirbelschicht oberhalb des Steigrohrauslasses in der Reaktionszone aufgrund einer erfaßten Änderung der Regeltemperatur in der dichten Katalysatorwirbelschichtphase der Regenerationszone, und Einstellen der Menge an sauerstoffhaltigem Regenerationsgas, das in die Regenerationszone geleitet wird, aufgrund einer erfaßten Änderung der Regel-Sauerstoffkonzentration in dem Regenerations-Abgas. Durch die Veränderung der Höhe der Katalysatorwirbelschicht in der Reaktionszone wird die Raumgeschwindigkeit (kg Öl/h/kg Katalysator) oberhalb des sich in den Reaktionsbehälter öffnenden Steigrohrs geändert, womit auch die Koksablagerung geändert wird, so daß die durch die Verbrennung der Koksablagerungen in der dichten Katalysatorwirbelschichtphase der Regenerationszone erzeugte Wärmemenge geändert wird. Auf diese Weise wird die Temperatur der dichten Katalysatorwirbelschichtphase auf die Soll-Temperatur zurückgebracht.

Wenn sich die Koksablagerung ändert, wird dadurch die Sauerstoffkonzentration in dem durch die Regeneration erzeugten Abgas geändert. Daher ist eine Veränderung des Durchsatzes des sauerstoffhaltigen Regenerationsgases erforderlich, um die Sauerstoffkonzentration des Regenerations-Abgases auf die Soll-Konzentration zurück-

...

22-08-81

3133357

- 8 -
14

zuführen. Bei dem Verfahren nach der Erfindung wird die Sauerstoffkonzentration des Regenerations-Abgases auf einer Konzentration im Bereich von ca. 1 bis ca. 10 Mol-%, bevorzugt im Bereich von ca. 2 bis ca. 5 Mol-%, gehalten. Durch die Unterhaltung der Soll-Sauerstoffkonzentration des Abgases innerhalb dieses Bereichs wird ein Abgas mit einer Kohlenmonoxidkonzentration von ca. 0-500 ppm erhalten. Die Verweilzeit des Katalysators in der dichten Katalysatorwirbelschichtphase wird so eingestellt, daß sie im Bereich von ca. 3 bis ca. 10 min liegt, so daß ein regenerierter Katalysator mit einem niedrigen Gehalt an Restkohlenstoff auf dem regenerierten Katalysator erhalten wird.

22.06.81
- 10 -
15

3133357

Anhand der Zeichnung wird die Erfindung beispielsweise näher erläutert; die Zeichnung ist eine schematische Darstellung eines FCC-Prozesses unter Einsatz der Verbesserungen nach der vorliegenden Erfindung.

Gemäß dem Verfahren nach der Erfindung wird ein fluidisierbarer Krackkatalysator, der in einem FCC-Prozeß durch kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf seiner Oberfläche teilweise inaktiviert ist (nachstehend als koksverunreinigter Katalysator bezeichnet), in eine fluidisierte dichte Katalysatorphase einer Regenerationszone eingeleitet, in der er mit einem sauerstoffhaltigen Regenerationsgas kontaktiert wird, so daß die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf dem Katalysator verbrannt werden und seine Aktivität wiederhergestellt wird. Die Regenerationszone umfaßt normalerweise einen Regenerationsbehälter, in dessen unterem Teil eine fluidisierte dichte Katalysatorphase und in dessen oberem Teil eine verdünnte Katalysatorphase vorhanden sind. Das sauerstoffhaltige Regenerationsgas wird in den unteren Teil der Regenerationszone eingeführt, wodurch der Katalysator in einem fluidisierten dichten Katalysatorzustand gehalten wird. Am Oberende der Regenerationszone wird ein Abgas gewonnen, das Kohlenmonoxid und weitere Nebenprodukte der Verbrennung der auf dem koksverunreinigten Katalysator enthaltenen Koksablagerungen enthält.

...

Die fluidisierte dichte Katalysatorphase wird normalerweise auf einer Dichte von ca. 0,16 bis ca. $0,96 \text{ g/cm}^3$, bevorzugt einer Dichte von ca. $0,32-0,64 \text{ g/cm}^3$ gehalten, und zwar durch den nach oben gerichteten Strom des sauerstoffhaltigen Regenerationsgases, das an einem unteren Abschnitt in die Regenerationszone eingeführt wird. Der Katalysator im unteren Teil der Regenerationszone wird in einer dichten fluidisierten Katalysatorphase gehalten, um eine gute Wärmeübertragung durch die gesamte Wirbelschicht zu erzielen und die Bildung lokaler Heißstellen mit ihren hohen Temperaturen, die den Katalysator nachteilig beeinflussen, zu vermeiden. Um den Katalysator in einem Wirbelschichtzustand zu halten, wird normalerweise eine spezifische Dampfgeschwindigkeit des Regenerationsgases von ca. 0,06 bis ca. 1,83 m/s aufrechterhalten. Der Regenerationsbehälter hat üblicherweise eine solche Größe, daß sich eine spezifische Dampfgeschwindigkeit innerhalb des vorgenannten Bereichs einstellt, wenn mit der erwünschten Verweilzeit des Katalysators in der Regenerationszone und der erforderlichen Menge an sauerstoffhaltigem Regenerationsgas zur Erzielung der Verbrennung des auf dem Katalysator befindlichen Kokses in der Reaktionszone gearbeitet wird. Außerdem ist es möglich, die spezifische Dampfgeschwindigkeit innerhalb des erwünschten Bereichs dadurch einzustellen, daß in der Regenerationszone ein Betriebsdruck im Bereich zwischen ca. 1,05 bar und ca. 4,43 bar, bevorzugt zwischen ca. 2,01 bar und 4,08 bar, angewandt wird. Wenn innerhalb dieser Betriebs-

...

22.03.81

3133357

- 12 -
17

parameter trotzdem nicht genügend sauerstoffhaltiges Regenerationsgas vorhanden ist, um die erwünschten spezifischen Dampfgeschwindigkeiten zu erzielen, so kann Wasserdampf oder ein inertes Verdünnungsgas mit dem sauerstoffhaltigen Regenerationsgas kombiniert werden, um die erwünschte spezifische Dampfgeschwindigkeit zu erzielen.

Um den Regenerator so zu betreiben, daß das Abgas nur ca. 500 ppm oder weniger Kohlenmonoxid enthält und vor der Ableitung in die Atmosphäre keine weitere Aufbereitung benötigt, muß die fluidisierte dichte Katalysatorphase der Regenerationszone auf einer Temperatur im Bereich von ca. 690 - 788 °C gehalten werden. Mit einer Temperatur der fluidisierten dichten Katalysatorphase im Bereich von ca. 732 - 788 °C, bevorzugt von ca. 746 - 788 °C, und einem ausreichenden Volumen der fluidisierten dichten Katalysatorphase zur Erzielung einer Katalysatorverweilzeit in der fluidisierten dichten Katalysatorphase von ca. 3-10 min wird Koks von dem teilaktivierten koksverunreinigten Katalysator derart verbrannt, daß das gesamte bei dem Verbrennungsvorgang gebildete Kohlenmonoxid in der fluidisierten dichten Katalysatorphase in Kohlendioxid überführt wird. Daher wird durch Betreiben der fluidisierten dichten Katalysatorphase im Regenerator innerhalb dieser Temperaturen eine Nachverbrennung in der verdünnten Katalysatorphase vermieden. Durch Betreiben des Regenerators mit einer fluidisierten dichten Katalysatorphase bei einer Temperatur im

...

22.08.81

313357

- 13 -
18

Bereich von ca. 690 - 732 °C, bevorzugt von ca. 704 - 732 °C, und mit einer Katalysatorverweilzeit von ca. 3-10 min in der fluidisierten dichten Katalysatorphase erfolgt die Verbrennung des Kokses von dem teilinaktivierten Katalysator derart, daß in der verdünnten Katalysatorphase eine kontrollierte Nachverbrennung von Kohlenmonoxid stattfindet. Unter einer kontrollierten Nachverbrennung wird hierbei die Durchführung der Koksverbrennung von dem teilverbrauchten Katalysator in der fluidisierten dichten Phase der Regenerationszone derart, daß die Verbrennung von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid in der fluidisierten dichten Katalysatorphase beginnt und in der verdünnten Katalysatorphase unter nur mäßiger Temperaturerhöhung beendet wird, verstanden, wobei die Temperatur in der verdünnten Katalysatorphase der Regenerationszone ca. 790,5 °C nicht übersteigt. Dieses kontrollierte Nachverbrennen wird dadurch erzielt, daß der Kohlenmonoxidanteil der die fluidisierte dichte Katalysatorphase verlassenden Regenerationsgase so kontrolliert wird, daß die Temperatur in der verdünnten Katalysatorphase im Bereich von ca. 746 - 790,5 °C, bevorzugt von ca. 760-790,5 °C, liegt.

Hinsichtlich des Umweltschutzes ist es wesentlich, daß die Konzentration an Kohlenmonoxid, das ein für die Luft sehr schädlicher Stoff ist, in dem Regenerations-Abgas so niedrig wie möglich gehalten wird. Bei dem Verfahren nach der Erfindung können die Kohlenmonoxidkonzentrationen im Regene-

...

22.06.81

3133357

- 14 -
19

rator-Abgas auf einem Wert von 500 ppm oder weniger, im wesentlichen bei 10 ppm oder weniger, gehalten werden, ohne daß das Regenerations-Abgas zusätzlich aufbereitet werden muß.

Bei dem Verfahren nach der Erfindung, wobei der FCC-Prozeß eine Steigrohrtransport-Reaktionszone umfaßt, die zu einem Reaktionsbehälter führt, in dem eine dichte Katalysatorwirbelschicht unterhalten wird, wird die Temperatur der fluidisierten dichten Katalysatorphase der Regenerationszone auf einer Soll-Temperatur innerhalb des vorgenannten Bereichs gehalten durch Einstellen des Pegels der Katalysatorwirbelschicht oberhalb des Steigrohraustritts in den Reaktionsbehälter aufgrund einer erfaßten Änderung der Temperatur der fluidisierten dichten Katalysatorphase. Wenn z. B. die Temperatur der fluidisierten dichten Katalysatorphase über den Sollwert steigt, wird die Standhöhe der Katalysatorwirbelschicht oberhalb des Steigrohrs in der Reaktionszone um einen solchen Betrag verringert, daß die verringerte Koksablagerung, die in der Reaktionszone infolge der resultierenden höheren Gewichtseinheit pro Gewichtseinheit Katalysator und Stunde erfolgt, ausreicht, um die Temperatur der fluidisierten dichten Katalysatorphase auf die Solltemperatur zurückzubringen. Wenn ein Temperaturrückgang der fluidisierten dichten Katalysatorphase erfaßt wird, wird entsprechend die Standhöhe der Katalysatorwirbelschicht oberhalb des Steigrohrs in der Reaktions-

...

22.08.81

3133357

- 15 -
20

zone um einen Betrag vergrößert, daß die resultierende gesteigerte Koksablagerung auf dem Katalysator bei Verbrennung innerhalb der fluidisierten dichten Katalysatorphase der Regenerationszone zusätzliche Wärme erzeugt, so daß die Temperatur der fluidisierten dichten Katalysatorphase auf den Sollwert zurückgebracht wird.

Der Spiegel der Katalysatorwirbelschicht oberhalb des Steigrohrs in dem Reaktionsbehälter wird durch Regeln der Menge an teilverbrauchtem Katalysator, die kontinuierlich aus dem unteren Teil des Reaktionsbehälters abgezogen und zur Regenerationszone überführt wird, eingestellt. Unter normalen Betriebsbedingungen wird die Tiefe der Katalysatorwirbelschicht oberhalb des Steigrohrs im Reaktionsbehälter auf einem Sollwert gehalten, indem in der erforderlichen Weise die Rate eingestellt wird, mit der der teilverbrauchte Katalysator aus dem Reaktionsbehälter abgezogen wird. Bei dem Verfahren nach der Erfindung wird der Spiegel der Katalysatorwirbelschicht aufgrund der erfaßten Temperaturänderung in der fluidisierten dichten Katalysatorphase eingestellt, wie bereits erläutert wurde. Dies wird erreicht durch Neueinstellen des Sollwertes, auf dem die Katalysatorwirbelschicht im Reaktionsbehälter gehalten wird, aufgrund der erfaßten Temperaturänderung in der fluidisierten dichten Katalysatorphase der Regenerationszone.

...

29.08.81

3133357

16
21

Die für die Durchführung des Verfahrens erforderliche Menge an sauerstoffhaltigem Regenerationsgas hängt von der Stärke der Koksverunreinigung auf dem in die Regenerationszone eingeleiteten Katalysator ab. Normalerweise wird Sauerstoff in ausreichender Menge zugeführt, um die im wesentlichen vollständige Verbrennung von Koks auf dem Katalysator zu bewirken und eine Sauerstoffkonzentration in dem aus der Regenerationszone austretenden Abgas von ca. 1-10 Mol-%, bevorzugt von ca. 2-5 Mol-%, zu erzielen.

Wenn der Spiegel der Katalysatorwirbelschicht im Reaktionsbehälter zum Zweck der Steuerung der Temperatur der fluidisierten dichten Katalysatorphase der Regenerationszone geändert wird, erfolgt eine entsprechende Änderung der Sauerstoffkonzentration im Regenerator-Abgas. Daher wird gemäß der Erfindung der Durchsatz des sauerstoffhaltigen Regenerationsgases zur Regenerationszone aufgrund der erfaßten Änderung des Sauerstoffgehalts des Regenerations-Abgases eingestellt. Wenn die Tiefe der Katalysatorwirbelschicht im Reaktionsbehälter vergrößert wird, erhöht sich somit die Koksablagerung auf dem Katalysator in der Reaktionszone, und es findet eine entsprechende Verminderung der Sauerstoffkonzentration des Regenerations-Abgases statt. Daher wird der Durchsatz des sauerstoffhaltigen Regenerationsgases zur Regenerationszone um einen solchen Wert erhöht, daß die Sauerstoffkonzentration im Abgas auf die Regelgröße zurückkehrt. Gleichermaßen resultiert eine Ver-

...

22.06.81

3133357

22

minderung der Tiefe der Katalysatorwirbelschicht im Reaktionsbehälter in einer Verminderung der Geschwindigkeit, mit der das sauerstoffhaltige Regenerationsgas der Regenerationszone zugeführt wird. Die Durchsatzverminderung erfolgt aufgrund der erfaßten Erhöhung der Sauerstoffkonzentration des Regenerations-Abgases und ist von solcher Größenordnung, daß die Sauerstoffkonzentration des Abgases auf den Regelwert zurückgeführt wird.

Das bei der Durchführung des Verfahrens einsetzbare sauerstoffhaltige Gas umfaßt Gase, die molekularen Sauerstoff in Beimischung mit anderen Inertgasen enthalten. Luft ist ein besonders geeignetes Regenerationsgas. Weitere einsetzbare Gase sind Sauerstoff in Kombination mit Kohlendioxid und/oder anderen Inertgasen. Außerdem kann erwünschtenfalls Wasserdampf als Teil des Regenerationsgasgemisches zugefügt werden.

Für die Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung zur Erzielung eines regenerierten Katalysators, der einen Gehalt von ca. 0,15 Gew.-% oder weniger an Kohlenstoff auf dem regenerierten Katalysator aufweist, ist es erforderlich, den koksverunreinigten Katalysator in der fluidisierten dichten Katalysatorphase unter den vorgenannten Bedingungen während einer Zeit von ca. 3 bis ca. 10 min zu halten. Selbstverständlich können längere Verweilzeiten angewandt werden, obwohl sich normalerweise dadurch keine Vorteile ergeben. Ein

...

22.08.81

3133357

-18-
23

Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß die Katalysatorverweilzeiten in der Regenerationszone gegenüber den Katalysatorverweilzeiten nach dem Stand der Technik erheblich verkürzt werden. Somit ist es möglich, das Verfahren mit erheblich verringertem Katalysatoreinsatz innerhalb der FCC-Anlage durchzuführen. Die Verweilzeit des Katalysators innerhalb der fluidisierten dichten Katalysatorphase wird durch Einstellen der Tiefe der fluidisierten dichten Katalysatorphase innerhalb der Regenerationszone auf dem Sollwert gehalten.

Durch die Erfindung wird nicht nur ein verbessertes Verfahren zur Temperatureinstellung der fluidisierten dichten Katalysatorphase der Regenerationszone auf einen Sollwert angegeben, sondern das Verfahren weist auch einen geeigneten Weg zur Durchführung von Temperaturänderungen in der fluidisierten dichten Katalysatorphase der Regenerationszone. Z. B. kann eine Änderung der Regeltemperatur oder Solltemperatur der fluidisierten dichten Katalysatorphase erfolgen, und die Tiefe der Wirbelschicht im Reaktionsbehälter sowie der Durchsatz des sauerstoffhaltigen Regenngases werden dementsprechend verändert, um die Sauerstoff-Sollkonzentration und die neue Solltemperatur in der fluidisierten dichten Katalysatorphase aufrechtzuerhalten.

Nachstehend wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnung weiter erläutert.

...

20.08.81

3133357

- 24 -

Beispiel

Zur Demonstration der Erfindung wurde ein kontinuierlicher FCC-Prozeß in einer Pilotanlage durchgeführt. Der FCC-Prozeß wird hier in Verbindung mit der Zeichnung beschrieben, die ein schematisches Diagramm eines FCC-Prozesses unter Anwendung der Verbesserungen gemäß der Erfindung wieder gibt. Dabei wurde ein Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial aus der Leitung 1 und frischer, regenerierter Katalysator aus einem Standrohr 2 im unteren Teil eines Steigtransportreaktors 3 vereinigt und als Katalysator und Kohlenwasserstoffdampf aus dem oberen Auslaß 4 des Steigtransportreaktors 3 in einen Reaktionsbehälter 5 abgegeben. In dem Reaktionsbehälter 5 wurde der Kohlenwasserstoffdampf von dem verbrauchten Krackkatalysator getrennt, und der Krackkatalysator wurde als Wirbelschicht mit einem solchen Niveau 6 über dem Steigerauslaß 4 unterhalten, daß sich eine erwünschte Raumgeschwindigkeit (WHSV = weight hourly space velocity) oberh. des Steigerauslasses 4 ergab. Die Wirbelschicht wurde in dem Reaktionsbehälter 5 durch die Einwirkung von Primärabstreibdampf unterhalten, der in den Reaktionsbehälter 5 durch einen Dampfsprinkler 7 unterh. des Steigerauslasses 4 eingeführt wurde. Aus dem Reaktionsbehälter 5 wurde verbrauchter Katalysator kontinuierlich in einen Abstreifteil 8 abgezogen, in dem abstreifbare Kohlenwasserstoffdämpfe von dem Katalysator durch die Abstreifwirkung von Dampf aus der Dampfleitung 9 abgetrennt wurden. Aus dem Abstreifteil 8 wurde der verbrauchte Kataly-

...

- 20 -
25

sator kontinuierlich durch eine Leitung 10 für verbrauchten Katalysator in einen Regenerationsbehälter 11 überführt. Dieser umfaßte einen vertikalen zylindrischen Behälter 12 mit einer Katalysator-Einlaßdüse 16 zur kontinuierlichen Einführung von verbrauchtem Katalysator, eine Standleitung 2 für regenerierten Katalysator zum Abziehen von regeneriertem Katalysator, einen Regenerationsgassprinkler 13 nahe dem Unterende zur Einführung von sauerstoffhaltigem Regenerationsgas, z. B. Luft, einen Zyklonabscheider 14 nahe dem Kopf des Behälters 12 zur Abscheidung von Katalysator aus dem durch die Katalysatorregeneration erzeugten Abgas, und ein Abzugsrohr 15 zum Abführen von Abgas aus dem Behälter 12. Der Regenerationsbehälter 11 umfaßte Ventile, Leitungen, Thermoelemente, Druckmesser, Probenehmerhähne und Strömungsmeßvorrichtungen, die zum Erhalt der erforderlichen Daten notwendig waren. Bei diesem Beispiel wurde teilverbrauchter Katalysator aus dem Reaktionsbehälter 5, der im Abstreifteil 8 gestrippt wurde, mit einer Temperatur von ca. 510 °C kontinuierlich durch die Leitung 10 in den Regenerationsbehälter 11 durch die Einlaßdüse 16 eingeführt. Im Regenerationsbehälter 11 wurde der Katalysator in einer fluidisierten dichten Katalysatorphase aufgrund des aufwärtsströmenden sauerstoffhaltigen Regenerationsgases gehalten, das in den unteren Teil des Regenerationsbehälters 11 durch den Regenerationsgassprinkler 13 eingeführt wurde.

...

22.08.81

3133357

- 21 -
26

Der in den Versuchen dieses Beispiels eingesetzte Katalysator war ein ionenausgetauschter zeolithischer Siliciumoxid-Aluminimumoxid-Molekularsiebkatalysator (hergestellt von der Davison Chemical Co. unter dem Handelsnamen "CBZ-1"). Gleichgewichtskatalysator aus einer großtechnischen FCC-Anlage wurde beim Anfahren der FCC-Anlage eingesetzt, und frischer Katalysator wurde regelmäßig zur Unterhaltung der Gleichgewichtsaktivität zugesetzt.

Untersuchungen des Abgases aus dem Abzugsrohr 15 wurden unter verschiedenen Betriebsbedingungen im Hinblick auf den Rest-Kohlenmonoxidgehalt durchgeführt.

Bei den verschiedenen Versuchen dieses Beispiels wurde die FCC-Anlage mit einem Sauerstoffüberschüß enthaltendem Regenerationsgas und Temperaturen der fluidisierten dichten Katalysatorphase im Regenerationsbehälter 11 betrieben, die ausreichend hoch waren, um ein Abgas in der Abzugsleitung 15 zu erzeugen, das eine Kohlenmonoxidkonzentration von ca. 500 ppm oder weniger, bevorzugt von 10 ppm oder weniger, aufwies, und einen regenerierten Katalysator in dem Katalysatorstandrohr 2 zu erhalten, dessen Kohlenstoffgehalt auf regeneriertem Katalysator ca. 0,12 Gew.-% oder weniger betrug. In den vier Versuchen, deren Daten in den nachstehenden Tabellen I, IIA und IIB angegeben sind,

...

22.08.81

3133357

- 22 -
27

wurden die FCC-Krackversuche auf der Basis eines einmal durchlaufenden Gas-Öl-Einsatzes mit gleichbleibender Einsatzrate durch die Leitung 1 durchgeführt. Die Betriebsbedingungen des Reaktorbehälters 5 (die Temperatur und die Umwandlungsgrade am Steigerauslaß 4) wurden relativ konstant gehalten. Der Zweck der vier Versuche war es zu zeigen, daß eine Temperatur der fluidisierten dichten Katalysatorphase im Regenerationsbehälter 11 auf einem Sollwert gehalten werden konnte, indem die Tiefe der Katalysatorwirbelschicht oberhalb des Auslasses 4 im Reaktionsbehälter 5 eingestellt wurde. Bei diesen Versuchen wurden Temperaturen in der fluidisierten dichten Katalysatorphase im Regenerationsbehälter 11 von 706,6-772,7 °C erreicht und durch Einstellen des Niveaus 6 der Katalysatorschicht im Reaktionsbehälter 5 derart, daß die Raumgeschwindigkeit oberhalb des Auslasses 4 im Reaktionsbehälter 5 zwischen 2,34 und 1,82 kg Öl/h/kg Katalysator betrug, aufrechterhalten. Während dieser Versuche wurde der Durchsatz des sauerstoffhaltigen Regenerationsgases aus dem Regenerationsgassprinkler 13 so eingestellt, daß eine ausreichende Sauerstoffkonzentration vorhanden war, um eine Verbrennung der Koksablagerungen auf dem teilverbrauchten Katalysator zu bewirken und einen Sauerstoffüberschuß in dem Regenerationsabgas aus der Abzugsleitung 15 in den angegebenen Mengen zu erzielen.

- 23 -
28

Das bei diesem Versuch verwendete Einsatzmaterial war ein Raffinerie-Frischgässöl. Die Eigenschaften dieses Einsatzmaterials sind in der folgenden Tabelle I angegeben.

T A B E L L E I
Einsatzmaterial

Dichte (^o API)	29,5
Anilinpunkt (^o C)	82,5
Schwefel (Röntgenprüfung, Gew.-%)	0,41
ASTM-Destillation (^o C)	
Siedebeginn/5	167,7 / -
10/20	282,2/306,6
30/40	321,6/336,6
50	347,7
Kohlenstoffrückstand (Conradson-test) (Gew.-%)	0,19
Aromaten (Gew.-%)	40,2
Ring-Index bei 25 ^o C	1,486
basischer Stickstoff (wppm)	199
Gesamtstickstoff (wppm)	329
Viskosität (cSt. bei 37,8 ^o C)	+ 80
UV-Absorptionsvermögen bei 285 m	4,41
Hartasphalte (Gew.-%) (unlöslich in Pentan)	0,07

...

Die Angaben in den Tabellen IIA und IIB zeigen die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Steuerung der Temperatur der fluidisierten dichten Katalysatorphase des Regenerationsbehälters 11. Durch Verstellen der Tiefe der Katalysatorwirbelschicht oberhalb des Steigrohrauslasses 4 im Reaktionsbehälter 5 zwecks Unterhaltung und Steuerung der Temperatur der fluidisierten dichten Katalysatorphase im Regenerationsbehälter 11 und durch Veränderung des Durchsatzes des sauerstoffhaltigen Regenerationsgases aus dem Gassprinkler 13 in den Regenerationsbehälter 11 zwecks Erzielung einer Sauerstoffkonzentration des Abgases aus der Abzugsleitung 15 im Bereich von ca. 1-10 Mol-%, bevorzugt von ca. 2-5 Mol-%, wird in der Standleitung 2 ein regenerierter Katalysator erhalten, der einen verringerten Gehalt an auf dem Katalysator abgelagertem Koks aufweist, und ein aus der Abzugsleitung 15 austromende Abgas hat einen Kohlenmonoxidgehalt von 500 ppm oder weniger, bevorzugt von 10 ppm oder weniger. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß die Umwandlungsgrade relativ gleichbleibend gehalten werden können, während Temperaturänderungen in der fluidisierten dichten Katalysatorphase des Regenerationsbehälters 11 in erwünschter Weise vorgenommen werden.

22.08.81
30
3133357

T A B E L L E IIA

FCC-Betriebsbedingungen und -Ausbeuten
(Reaktorteil)

Vers.Nr.	REAKTORSTEIGROHR		Reaktor-Raumgeschwindigk.* kg öl/h/kg Kat.	Katal./ölv.-Verhältnis kg/kg	Gasöl-umwandlung Vol.-%	Koks-ausbeute Gew.-% Gasöl	D.B. Naphtha	
	Reaktor-Einsatzrate (l/h)	Temp. (°C)					Ausbeute Vol.-%	Oktanz. RON(0)
	Ein	Aus						
2616-J	29,01	369	517	5,05	1,06	6,6	78,89	6,75
2616-G2	29,25	371	518	5,10	0,85	6,9	79,39	7,28
2616-B8	28,78	369	516	5,01	0,82	7,6	77,68	7,42
2616-B14	28,78	369	518	5,02	0,82	5,9	79,09	6,95

* über dem Steigrohr (above riser)

20.11.81
3133357- 36 -
31

T A B E L L E T I B
 FCC-Betriebsbedingungen und -Ausbeuten
 (Regenerationsteil)

Vers.Nr.	dichte Phase Temp. (°C)	verdünnte Phase Temp. (°C)	Nachbrennen (°C)	Koks- ausbeute Gew.-% CHG	verbrannter Koks Gew.-% zirkul. Katalysator	Abgasanalyse No1-% (ORSAT)		
						O ₂	CO ₂	CO
2616-J	706,7	790,6	66,1	6,75	1,02	5,53	11,93	0,20 <500 ppm
2616-G2	731,7	769,4	20,0	7,28	1,06	4,67	12,13	0,13 <500 ppm
2616-B8	748,3	-	-	7,42	0,98	1,4	16,0	- <500 ppm
2616-B14	772,8	-	-	6,95	1,18	5,17	12,3	0,2 <500 ppm

*Kontrollproben zeigen, daß Orsat-Analysen, die CO-Konzentrationen von ca. 0,4 Vol.-% und weniger aufzeigen, sehr ungenau sind gegenüber Kontrollproben, die mit einem MSA-CO-Detektor und Gaschromatographen erhalten werden. Die Kontrollproben zeigen, daß die CO-Konzentration im Abgas im Bereich von 0-500 ppm lag.

Kunze

-32-

Leerseite

~33~
22.08.81

Numm. r:
Int. Cl.³:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

3133357
C 10 G 11/18
22. August 1981
10. März 1983

